

но. На анодных ветвях вольтамперограмм зафиксированы четкие пики, относящиеся к реакциям электроокисления.

Увеличение количества хлорида калия свыше стехиометрического приводит к резкому снижению потенциалов восстановления ионов никеля, находящихся в расплаве, а также окисления образующегося на катоде металла. Очевидно, что в избытке хлорид-ионов никель переходит в устойчивый комплекс NiCl_4^{2-} . Анодный пик, соответствующий растворению вольфрама, сдвигается в область отрицательных потенциалов на 500 мВ при переходе от кислого к основному электролиту. Максимум на циклических вольтамперограммах, соответствующий ионной форме Al_2Cl_7^- , вовсе исчезает по причине протекания реакции: $\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AlCl}_4^-$.

Циклические вольтамперограммы, полученные в настоящей работе подтверждают предположение, что катодная волна, проявляющаяся в кислых электролитах около 0.5 В относительно АлЭС, соответствует восстановлению Ni^{2+} до металлического Ni, причем высота пика пропорциональна концентрации Ni^{2+} в расплаве.

Показано, что в кислых расплавах увеличение скорости сканирования приводит к тому, что предельные токи разряда и ионизации для анодного и катодного пиков никеля возрастают. Отношение токовых максимумов на катодной и анодной частях вольтамперных кривых не зависит от скорости развертки потенциала вплоть до 0.5 В/с. На основании полученной информации нами сделан вывод о том, что в кислых расплавах электродные реакции разряда/ионизации никеля в этих условиях обратимы и контролируются процессам массопереноса. При скорости поляризации свыше 500 мВ/с выявлено смещение анодного и катодного максимумов соответственно в электроположительную и электроотрицательную область, что указывает на влияние на электродную реакцию процесса переноса электронов в акте разряд-ионизация.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ

Меринова Л.Р., Шиян Л.Н., Ротарь С.В.

Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30

Основной задачей выполняемой работы является исследование механизма взаимодействия импульсного электронного пучка с водными растворами неорганических солей. Выбор темы обусловлен практическими задачами, связанными с использованием импульсного электрон-

ного пучка для очистки сточных вод. Прямое взаимодействие ионизирующего излучения с примесями в сточных водах ограничено их малыми концентрациями, и основное взаимодействие излучения происходит с молекулами воды.

Исследование активации молекул воды под действием электронного пучка является сложным процессом, который описывается множеством химических реакций с малыми временами протекания, соизмеримыми с временем $10^{-14} - 10^{-17}$ с [1]. В природной воде наблюдать такие процессы технически сложно в связи с этим были выбраны модельные растворы солей FeSO_4 и KMnO_4 , в которых ионы Fe(II) и Mn(VII) активно реагируют на изменение химического состава воды при действии ионизирующего излучения.

В качестве реакций, являющихся индикаторами окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водной среде, были выбраны реакция окисления Fe(II) и реакция восстановления иона Mn(VII) . На основании расчетов, выполненных в работе, показано, что излучение с энергией электронов 500 кэВ способно активировать водный раствор на глубине 0,145 см, где и протекают основные радиационно-химические процессы.

Установлено, что конечными стабильными продуктами радиационно-химического разложения воды являются озон и перекись водорода. Образование озона исследовано по реакции окисления Fe(II) с образованием нерастворимой формы Fe(III) . Исследование взаимодействия излучения с раствором соли марганца Mn(VII) показало образование перекиси водорода и протекание химических реакций в объеме раствора, что повышает эффективность взаимодействия примесей с продуктами радиолитического разложения воды. В работе обсуждается механизм радиационно-химических реакций, основанных на активации водной среды импульсным электронным пучком. На основании кинетических расчетов, выполненных по изменению концентрации ионов Mn(VII) , можно предположить протекание химических реакций по радикальному механизму, о чем свидетельствуют низкие значения энергии активации. Полученные результаты имеют практическое значение и могут быть использованы для повышения эффективности взаимодействия импульсного электронного пучка при обработке сточных вод. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. При взаимодействии ионизирующего излучения с растворами солей с наибольшим радиационно-химическим выходом образуются озон и перекись водорода.

2. Присутствие ионов $Mn(VII)$ способствует протеканию химических реакций по радикальному механизму в объеме раствора, что повышает эффективность взаимодействия примесей с излучением.

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1986. 440 с.

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК И ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ В ОКСИФТОРИДАХ $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$

Тарасова Н.А., Анимича И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день сложные оксиды с перовскитоподобной структурой широко исследуются благодаря их различным прикладным свойствам. В частности, соединения, обладающие дефицитом кислорода в анионной подрешетке изучаются как кислородно-ионные и протонные проводники, которые могут быть использованы в качестве компонентов электрохимических устройств. Среди сложнооксидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды и проявлению протонной проводимости.

Максимальный кислородный дефицит реализуется у состава $A_2B_2O_5 \equiv ABO_{2.5}$, структуру которого принято относить к типу браунмиллерита. Наиболее известным соединением, обладающим подобным строением, является индат бария $Ba_2In_2O_5 [V_o^s]_1$. С целью оптимизации транспортных свойств наиболее полно изучено допирование А- и В-катионных подрешеток соединений со структурой браунмиллерита. Новым перспективным методом является анионное допирование. Близость ионных радиусов кислорода и фтора создает благоприятные предпосылки для получения новых оксифторидных фаз. Однако в то время, когда структура протонпроводящих соединений, полученных при замещении катионных подрешеток индата бария, широко исследована, особенности строения, и, что наиболее важно, локальной структуры фторзамещенных составов подробно не изучены.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены оксифториды $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, рентгенографически определена область гомо-